

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

含奈米金纖維改進研究

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2622-E-002-014-CC3

執行期間：93年05月01日至94年04月30日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：萬本儒

計畫參與人員：郭建男、黃啟達

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫為提升產業技術及人才培育研究計畫，不提供公開查詢

中 華 民 國 94 年 7 月 26 日

## 國科會補助提升產業技術及人才培育研究計畫成果精簡報告

學門領域：化學工程

計畫名稱：含奈米金纖維改進研究

Research of Improvement in Nano-Gold Catalysts Supporting on Fibers

計畫編號：NSC 93-2622-E-002-014-CC3

執行期限：93 年 5 月 1 日至 94 年 4 月 30 日

執行單位：國立台灣大學化學工程學系暨研究所

主持人：萬本儒 國立台灣大學化工系教授

參與學生：

姓名	年級	已發表論文或已申請之專利	工作內容
郭建男	博士班	碩士論文: 含奈米金之一氧化碳防毒口罩材料開發研究 (2003)	實驗操作
黃啟達	碩士班		實驗操作

合作廠商簡介

合作企業名稱：耀文企業股份有限公司

計畫聯絡人：張文聰 先生

資本額：

產品簡介：防災救護產品

網址：<http://www.youvan.com.tw/>

電話：0800-850-119

一、中文摘要（關鍵字：金，一氧化碳，一氧化碳氧化，一氧化碳防毒口罩，二氧化鈦，批次生產，氧化鋁，陶瓷纖維）

本研究是有關奈米金粉體觸媒批次生產與奈米金纖維觸媒改良性之研究。首先探討將奈米金載負至二氧化鈦粉體製備程序批次生產的可能性，期望研發出適合批次生產之高一氧化碳氧化活性觸媒製備條件。其次探討奈米金觸媒以纖維為擔體的改良可行性，期望開發出一具備對一氧化碳高氧化力之奈米金纖維觸媒。

研究結果歸納出在批次生產下之最適化製程：即以 250 ml 的製備容器內置  $7.5 \times 10^{-3} \text{M}$  金溶液對應 10 克二氧

化鈦粉體為基準等比例放大，在室溫下進行全部製備程序，並可使用普通濾紙進行過濾步驟，而製備容器的材質則可選用玻璃或是 PP 材質，如此便在批次生產下製備得合乎反應活性規範之含奈米金顆粒之二氧化鈦粉體觸媒，並可提高單位體積下的觸媒產量。

有關奈米金纖維觸媒研究方面，以氧化鋁粉體為擔體進行先前研究的結果發現，經過氫氣/水氣處理過可提高奈米金氧化鋁觸媒之反應活性表現。而直接將奈米金顆粒載負至陶瓷纖維表面的觸媒表現結果並無法達到去除一氧化碳的標準，且將奈米金顆粒載負至表面塗布二氧化鈦之陶瓷纖維所得之觸媒表現結果也不如奈米金玻璃

纖維觸媒的表現。分析結果顯示陶瓷纖維材質並非單純之氧化鋁，還含有大量的矽，因此無法與奈米金氧化鋁粉體觸媒相比較。

雖然目前尚未成功開發出具備對一氧化碳高氧化力之奈米金陶瓷纖維觸媒，但研究結果顯示陶瓷纖維材質的影響，以及陶瓷纖維的處理方式都將是值得更進一步探討的研究內容。

**英文摘要** ( keywords : Gold, Carbon Monoxide, CO Oxidation, CO Gas Mark, Titanium Dioxide, Mass Production, Alumina, Ceramic Fiber )

There are two objectives of this thesis; the first one is to develop a preparation process for manufacturing nano-gold catalyst supporting on the titanium dioxide powder, the second one is to improve the capability of nano-gold catalyst supporting on the fiber materials.

For the manufacturing nano-gold catalyst supporting on the titanium dioxide powder, one optimum preparation process was developed from this research, which is preparing  $7.5 \times 10^{-3}$  M gold solution with 10 g titanium dioxide powder in a 250 ml glass or PP container, operating at room temperature and filtrating with regular filter paper. One can follow this process and scale it up to obtain high catalytic activity for CO oxidation nano-gold catalyst supporting on the titanium dioxide powder.

Although the catalytic activity of nano-gold catalyst supporting on the fiber materials isn't high enough to

reach the standard of commercialized gas mask. Nevertheless, all the results of the second part could be important references to improve the capability of nano-gold catalyst supporting on the fiber materials. From the results, the composition of the fiber could be the most important factor which affects the character of the catalysts.

## 二、人才培育成果

藉由本計畫，讓參與學生除了熟悉實驗的操作與對奈米金觸媒的認識外，也讓學生進一步接觸業界對產品設計的流程與成本的控制。並在與合作廠商的聯繫過程中，增加學生的溝通能力與協調能力。

## 三、計畫緣由與目的

一氧化碳為一種無色、無臭、無味的化學窒息劑，其進入人體後會和氧競爭而與血紅素結合（一氧化碳與血紅素的親和力約為氧氣的二百四十倍），使血液中運送氧的能力降低，當一氧化碳濃度在 100ppm 以上時，即會對人體造成直接的傷害。因此，一氧化碳的去除是十分重要的課題。

現今能在室溫下去除一氧化碳之材料，是由銀、錳及氧化銅所組成的 Hopcalite 觸媒[1~3]。而在 1987 年，春田正毅等人[4]揭示該材料之缺點是水氣會毒化該觸媒。春田正毅等人[5~8]也揭示在室溫或低於室溫的環境下，奈米金之活性較 Hopcalite 觸媒活性高出許多，且奈米金較少被水氣毒化的問題。近十年中，許多應用在室溫下除去一氧化碳的金觸媒紛紛被發現。例如金載負在金屬氧化物上（如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ ）[9,10]，以及金載負在沸石上（如 Y）[11]。因此，在

不使用大量防水材料情況下，未來應可由奈米金材料組合出輕便之一氧化碳防毒口罩。

本研究為奈米金纖維觸媒之改進研究，研究中首先探討將奈米金載負至二氧化鈦粉體製備程序批次生產的可能性，並探討更適合於批次生產的製備條件，期望找出高一氧化碳氧化活性觸媒批次生產下之製備條件，以達到商業化生產之競爭力。

其次探討奈米金觸媒以纖維為載體的改良可行性，期望將奈米金直接載負在陶瓷纖維表面，並具備對一氧化碳高氧化力。

#### 四、研究方法

##### 4.1 以沈積法合成擔載型金觸媒

觸媒的製備方式如下：取適量氯化金酸與去離子水配成水溶液，並以 NaOH 調整溶液 pH 值至設定條件（通常為 6）。加入擔體後升溫至 80，持溫 1 小時，經過濾、去離子水洗後，進行乾燥的步驟。

##### 4.2 一氧化碳氧化活性測試[12,13]

活性測試是在一固定床的石英反應管中，反應氣體流速為每分鐘 110mL，一氧化碳含量為 1 vol%，反應所得的氣體產物則以 Shimadzu GC-8A(TCD 偵測器)的氣相層析儀分析，層析柱為 Carboxen<sup>TM</sup> 1000。

#### 五、技術研發成果

##### 5.1 奈米金二氧化鈦粉體觸媒批次生產最適製程之開發

在奈米金二氧化鈦粉體觸媒批次生產最適製程的研究中，結果顯示單位體積下等比例提高金溶液濃度與增加二氧化鈦粉體量 5 倍是可行的，而放大比例太多反而會無法獲得高反應活性之奈米金觸媒(圖一)。

在操作溫度的影響方面，儘管在室溫下製備之觸媒在反應活性上略低於 80 下製備之觸媒(圖二)，但在以設備成本與操作便異性的考量下，室溫下進行製備是相當可行且較符合批次生產的製備程序。

在過濾方式的影響方面，雖然使用普通濾紙進行過濾步驟會犧牲些許觸媒半成品，但在可製備得合乎規範之觸媒反應活性與同時考量批次生產時所需要操作與設備成本的條件下，使用普通濾紙則將是較佳的濾材。

在製備環境方面，製備過程中是否暴露在光線下對觸媒的活性表現並不太強烈。以不銹鋼材質之容器進行製備會使不鏽鋼容器析出某些物質，且所得之觸媒反應活性也不符合所需，而在考慮反應活性的條件下，PP 材質的容器則是另一種可供選擇用以製備奈米金觸媒的容器(圖三)。

因此，綜合以上結論，本研究可針對在批次生產下建議出一最適化的製程，即以 250 ml 的製備容器內置  $7.5 \times 10^{-3} \text{M}$  金溶液對應 10 克二氧化鈦粉體為基準等比例放大，在室溫下進行全部製備程序，並可使用普通濾紙進行過濾步驟，而製備容器的材質則可選用玻璃或是 PP 材質，如此便在批次生產下製備得合乎反應活性規範之含奈米金顆粒之二氧化鈦粉體觸媒，並可提高觸媒的產量。

##### 5.2 奈米金纖維觸媒改良之研究

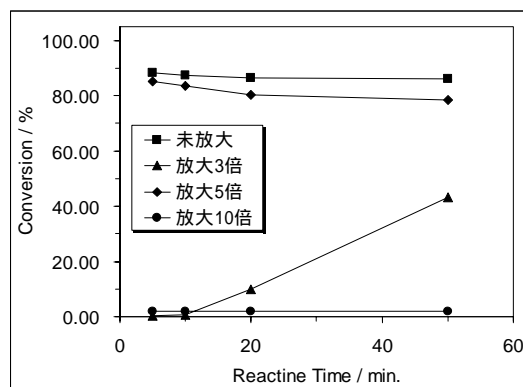
在奈米金纖維觸媒改良研究的部分，以氧化鋁粉體所做的先潛研究結果中可發現，未經過氫氣/水氣處理過的奈米金氧化鋁觸媒之反應活性表現相當差，而以氫氣/水氣方式來處理觸媒可顯著提升觸媒的反應活性(圖

四), 然而相較於以二氧化鈦粉體為擔體之奈米金觸媒, 以氧化鋁粉體為擔體之奈米金觸媒的表現還是有一段差距。

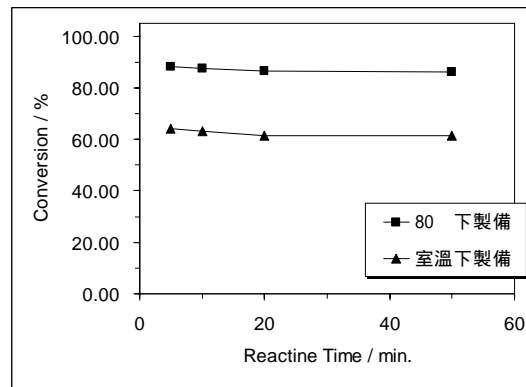
在奈米金陶瓷纖維觸媒部分之研究結果中, 直接將奈米金顆粒載負至陶瓷纖維表面的觸媒表現結果並無法達到去除一氧化碳的標準, 且將奈米金顆粒載負至表面塗布二氧化鈦之陶瓷纖維所得之觸媒表現結果也不如奈米金玻璃纖維觸媒的表現。元素分析結果也發現所選用之陶瓷纖維的材質並非與氧化鋁粉體相同, 在進一步探討鹼液處理對陶瓷纖維影響的研究中更發現鹼液並無法將陶瓷纖維中的矽全部且均勻的侵蝕掉(表一), 而是只能除去一定量的矽, 因次若要去掉陶瓷纖維中的矽, 使得陶瓷纖維只呈現氧化鋁的性質, 則必須選用其他方式。

雖然目前尚未成功開發出具備對一氧化碳高氧化力之奈米金陶瓷纖維觸媒, 但研究結果顯示陶瓷纖維材質的影響, 以及陶瓷纖維的處理方式都將是值得更進一步探討的研究內容。

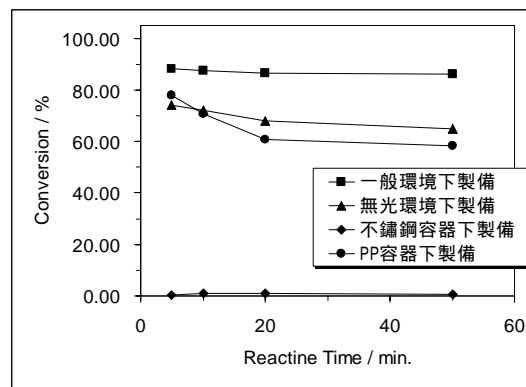
## 六、附圖表



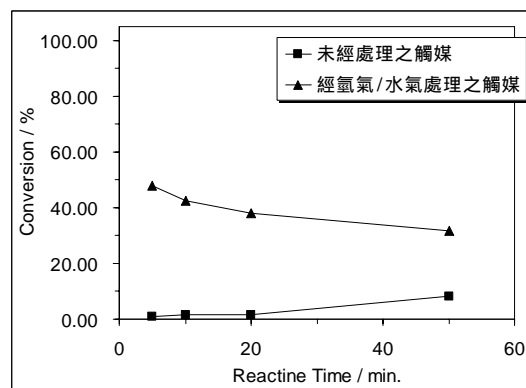
圖一 不同放大倍率之活性測試結果



圖二 不同操作溫度之活性測試結果



圖三 不同製備環境之活性測試結果



圖四 Au/  $\text{-Al}_2\text{O}_3$  之活性測試結果

表一 鹼處理陶瓷纖維之元素分析表

Treatment	Loading / wt%	
	Al	Si
未處理	24.72	41.24
0.1N NaOH – 5 min.	20.96	35.53
0.1N NaOH – 1 hr.	23.72	32.47
0.1N NaOH – 3 hr.	25.46	30.53
1N NaOH – 5 min.	29.77	25.75
1N NaOH – 1 hr.	27.38	28.40
1N NaOH – 3 hr.	29.98	25.51

### 七、參考文獻

1. R. Prasod, L. A. Kennedy and E. Ruckentstein, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26(1), p.1(1984).
2. Y-F. Yu Yao, *J. Catal.*, 87, p.152(1984).
3. M. Sheintuch, J. Schmidt and Y. Lecthman, *Appl. Catal.*, 49, p.55(1989).
4. M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano, and N. Yamada, *Catal. Lett.*, p.405(1987).
5. M. Haruta and H. Sano, *Jpn. KoKao Tokyo Koho Jp* 60, 238, p.146(1985).
6. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, and S. Iijima, *J. Catal.*, 115, p.301(1989).
7. M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kabeyama, M. J. Genet, and B. Delmon, *J. Catal.*, 144, p.175(1993).
8. Y. Iizuka, H. Fujiki, N. Yamada, T. Chijiwa, S. Arai, S. Tsubota and M. Haruta, *Catal. Today*, 36, p.115(1997).
9. M. Haruta, T. Takase, T. Kobayashi and S. Tsubotam, in “Catalytic Science and Technology, Vol. 1”(S. Yoshiha, N. Takezawa and T. Ono, Eds.), p.331, Kodansha, Tokyo, 1991.
10. E. D. Park and J. S. Lee, *J. Catal.*, 186, p.1(1999).
11. J. N. Lin, J. H. Chen, C. Y. Hsiao, Y. M. Kang and B. Z. Wan, *Appl. Catal. B*, 36, p.19(2002).
12. A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238, p.37(1972).
13. Amy L. Linsebigler, G. Lu, and John T. Yate, *Chem. Rev.*, 95, p.735(1995).